

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020062003

张瑾, 李丹. 环境中微/纳米塑料的污染现状、分析方法、毒性评价及健康效应研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 28-40.

ZHANG Jin, LI Dan. Review on the occurrence, analysis methods, toxicity and health effects of micro-and nano-plastics in the environment[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 28-40.

环境中微/纳米塑料的污染现状、分析方法、 毒性评价及健康效应研究进展*

张瑾 李丹**

(上海市大气颗粒物污染与防治重点实验室, 复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200000)

摘要 微塑料是粒径小于5 mm的塑料颗粒, 纳米塑料是粒径小于1 μm 的塑料颗粒. 微/纳米塑料广泛存在于各种环境介质中, 由于其粒径小、比表面积大, 很容易被直接吸入、经口食入或皮肤浸入至体内, 造成毒害作用, 危害健康. 本文主要总结了环境中微/纳米塑料在水、大气、土壤和食品中的污染现状, 阐述了其对生物体可能产生的毒性效应, 探讨了其对人体健康造成的不良影响. 最后本文在总结现有研究的基础上, 对未来微/纳米塑料的毒性效应和健康危害的研究方向进行了分析和展望.

关键词 微纳米塑料, 污染现状, 分析方法, 毒性评价, 健康效应.

Review on the occurrence, analysis methods, toxicity and health effects of micro-and nano-plastics in the environment

ZHANG Jin LI Dan**

(Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention, Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai, 200000, China)

Abstract: Microplastics are plastic particles with size less than 5 mm, while nano-plastics are plastic particles with size less than 1 μm . Micro- and nano-plastics are widely existed in the environment. Because of their small particle size and large specific surface area, they are easy to be directly inhaled, ingested via mouth or immersed into the body by skin, resulting in toxicity and adverse health effects. This paper mainly summarizes the occurrences and analysis methods of micro-/nano-plastics in the environment, the toxic effects, and the possible effects on the human health. Furthermore, this review provides insights for further research in the field of the toxicity and health effects of micro-/nano-plastics.

Keywords: micro-/nano-plastics, occurrence, analysis methods, toxicity evaluation, health effects.

自20世纪50年代发明塑料后^[1], 塑料制品广泛应用, 环境中塑料垃圾泛滥. 据估计, 到2060年塑料垃圾大约有1.55—2.65亿吨^[2]. 2004年, “微塑料(microplastics)”一词首次被提出, 指小于5 mm的塑料颗粒^[3]. 之后, 研究人员发现了粒径更小的塑料颗粒, 有研究者将粒径小于100 nm的塑料颗粒定义为纳米塑料(nanoplastics)^[4], 但大部分研究者将小于1 μm 的塑料颗粒定义为纳米塑料(nanoplastics)^[5]. 环境中微/纳米塑料主要分为原始微/纳米塑料和次生微/纳米塑料^[6]. 前者是指添加到洗护用品、生物

2020年6月20日收稿(Received: June 20, 2020).

* 国家自然科学基金(91843301)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(91843301).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 86-13817872546, E-mail: lidanfudan@fudan.edu.cn

医学产品、防水涂料、纳米药物中的纳米塑料^[7-8];而后者是指塑料垃圾在光照、机械作用、化学及生物降解等外界作用下形成的塑料颗粒^[9].调查表明,微/纳米塑料在水体、沉积物、土壤和大气中广泛存在^[10-13].除了人类活动密集地区,在偏远无人居住的山区也发现了微/纳米塑料,甚至在南北极的表层水、海冰、底栖生物和企鹅胃肠道中也发现了微/纳米塑料^[14].全球塑料污染状况日益严峻,据估计,到2030年或2060年,亚热带汇聚区的微塑料比现在增加2倍或4倍^[15].

微/纳米塑料自身具有一定的毒性作用,且具有生物蓄积性,可通过食物链不断向上一级传递,位于食物链顶端的人类将不可避免地成为微/纳米塑料的最后摄入者,并且会不断蓄积^[9],这将严重威胁人类身体健康.另外,由于其比表面积大,可吸附重金属、持久性有机污染物、抗生素、病原体、耐药菌等污染物,对生物体形成联合毒性^[16-18].微/纳米塑料作为环境新型污染物领域的研究热点,受到越来越多的关注.本文总结了目前环境中微/纳米塑料在环境中的污染现状、检测方法、对生物体的毒性以及对人体健康所造成的危害,并展望了未来的研究方向.

1 环境中微/纳米塑料的污染现状 (The pollution status of micro/nano plastics in the environment)

微/纳米塑料可以通过水循环和大气循环进入大气圈、水圈、土壤圈甚至生物圈(图1),到达世界上的任何地方^[13].在水、大气以及土壤中均发现微/纳米塑料的存在,并测量出环境中塑料颗粒的种类、浓度以及形状(表1).



图1 微纳米塑料的来源和汇入

Fig.1 Source and import of micro-/nano plastics

1.1 水环境中微/纳米塑料的污染现状

在环境中,塑料在物理、化学及生物降解作用下逐渐碎裂,形成次生塑料.长时间阳光照射可以导致塑料的光降解,阳光中的紫外线(UV)辐射能够使聚合物基质氧化,导致化学键断裂,从而可能使微/纳米塑料中的添加剂浸出^[6].随着完整性的丧失,这些塑料因磨损、波浪及湍流作用而更容易碎裂,这些过程会导致塑料碎片逐渐降解为微米级甚至纳米级的塑料颗粒^[19].

首先在海洋中发现微/纳米塑料,研究人员在太平洋、大西洋及夏威夷海面发现塑料碎片^[20-21].淡水河流和湖泊虽不及海洋面积广泛,但也同样存在微/纳米塑料的污染.例如,在美国的伊利湖、加拿大的渥太华河、中国的长江及太湖等水域都发现微/纳米塑料^[22].值得注意的是,受检测手段的限制,环境中发现的大多数是微塑料颗粒,但这并不意味着在环境中很少或不存在纳米塑料,恰恰相反,有研究认为,环境中纳米塑料的含量大约为微塑料的 10^{14} 倍^[23].

水体中的微/纳米塑料主要来自于陆地输入、渔业活动和船舶排放,它们通过地表径流、土壤渗透、

大气运输等方式汇入水环境^[24].此外,污水处理厂被认为是塑料颗粒在人类环境和自然环境之间的重要枢纽^[25].据调查,美国每天有8万亿个塑料颗粒通过污水处理厂尾水进入到水环境中^[25].有研究选取了上海市两个典型的大型污水处理厂作为研究对象,根据进水中微塑料的浓度、去除率以及处理水量,估算出每天大约有 3.06×10^{11} 个微塑料颗粒排放到水环境中^[26].

表1 环境中的微塑料

Table 1 Microplastics in the environment

来源 Source	采样位置 Location	形状 Shape	塑料类型 Type	环境浓度 Concentration	粒径范围 Size/ μm	参考文献 Reference
湖泊	蒙古库苏古尔湖9个横断面	碎片、泡沫、纤维、颗粒和薄膜	—	平均:20264 ^a 范围:997—44435 ^a	333—999 1000—4749 >4750	[50]
海洋	东北太平洋不列颠哥伦比亚沿海	碎片和纤维	—	8.85—9180 ^b	00.0648—5.81	[51]
河流	广州市区河段,珠江口	薄膜、颗粒和纤维	PA,PP,PE、 VAC,PVC	8725—53250 ^b , 平均:19860 ^b 7850—10950 ^b , 平均:8902 ^b	50—5000	[52]
水库	中国三峡库区地表水	纤维、碎片、颗粒、薄膜和泡沫	PS,PP,PE,PC	1597—12611 ^b	<500 500—5000	[11]
大气环境	国家城市室内(私人公寓、办公室)、室外(办公楼屋顶)	纤维	以PP为主	室内:0.4—59.4 ^b 室外:0.3—1.5 ^b	室内:<3250 室外:<1650	[28]
大气沉降沉积	巴黎城市群	纤维	—	1.2—4 ^c	少数:<50 大多数:50—600	[10]
大气	中国上海室外	纤维和碎片	PET,PES,PE 占49%	0—4.18 ^b	23.07—9554.88	[53]
大气	西太平洋上空	纤维、碎片、微球和颗粒	PET,EP,PE,PP 占73%	0—1.37 ^b	21.70— (474.81 \pm 416.14)	[54]
大气沉降	中国广东	纤维、碎片、泡沫和薄膜	PE,PS,PP	31—47 ^b	200—4200	[55]
土壤	中国西南部	纤维、碎片、薄膜和泡沫	PE,PP	7100—42960 ^b	50—1000	[56]
土壤	墨西哥东南部菜园	—	PE,PS	2770 ^d	59.3% \pm 4.4%: 10—20 34.4% \pm 3.9%: 20—50	[57]

注:a. $\text{个}\cdot\text{km}^{-2}$;b. $\text{个}\cdot\text{m}^{-3}$;c. $\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$;d. $\text{个}\cdot\text{kg}^{-1}$;PA,聚酰胺;PP,聚丙烯;PE,聚乙烯;PC,聚碳酸酯;VAC,醋酸乙烯;PVC,氯乙烯;PET,聚对苯二甲酸乙二醇酯;PES,聚醚砜树脂;PS,聚苯乙烯.

Note: a. $\text{item}\cdot\text{km}^{-2}$; b. $\text{item}\cdot\text{m}^{-3}$; c. $\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$; d. $\text{item}\cdot\text{kg}^{-1}$; PA, polyamide; PP, polypropylene; PE, polyethylene; PC, polycarbonate; VAC, polycarbonate; PVC, polycarbonate; PET, polyethylene terephthalate; PES, poly(ether sulfones); PS, polystyrene.

微/纳米塑料在水环境中的迁移主要取决于其悬浮能力和颗粒大小^[27].一部分不能悬浮的微/纳米塑料通过沉淀作用沉积在河流和海洋的沉积物中^[10].另一部分悬浮的微/纳米塑料在波浪、洋流以及水循环的作用下在全球范围内运输,在北极和南极海域发现微/纳米塑料^[13].

1.2 大气环境中微/纳米塑料污染现状

近年来,大气中的微/纳米塑料污染引起了人们的广泛关注.研究人员在室内和室外都发现微塑料的存在^[28].大气中微/纳米塑料主要来源于干燥的衣服、建筑材料中的合成纤维、以及垃圾焚烧和填埋^[10],这些微/纳米塑料在风力作用下漂浮到大气环境中,然后利用风力和自然沉降等作用在大气、水和土壤中迁移^[13].研究人员在中国沿海城市(此观测点每年通过大气沉降获得的微塑料量约为 2.33×10^{13} 个)和法国大气中发现微/纳米塑料,其中90%以上都是纤维状^[29].

最新研究发现,微/纳米塑料可以通过大气传输影响偏远和人烟稀少的地区,这也可能成为微/纳米塑料全球传播的另一种重要方式^[30].研究发现这些微/纳米塑料颗粒在大气传输的过程中被送到高空,然

后以雪的形式降落在北极.研究人员在北极积雪中检测到微/纳米塑料,其平均浓度达到每升1800个^[31].目前大气中所能检测到的塑料颗粒以微塑料为主,纳米塑料受到检测手段的限制发现还尚少.

1.3 土壤环境中微/纳米塑料污染现状

相对于海洋中微/纳米塑料的研究,土壤中的微/纳米塑料研究起步较晚.然而,有研究者认为,土壤中的微塑料含量可能是海洋中的4—23倍^[12].由表1可知,土壤中的微/纳米塑料污染广泛存在,如,研究人员通过傅里叶变换红外光谱(FHIR)显微镜分析了瑞士自然保护区29个泛洪平原,发现90%的瑞士洪泛区土壤中含有微塑料^[32].

土壤中微/纳米塑料主要来源于农用地膜残留、污泥和有机肥的使用、地表水灌溉、大气沉降以及垃圾堆放和填埋等^[33].塑料薄膜和地膜的广泛使用是导致土壤微/纳米塑料污染的一个重要因素.据研究,2017年农业塑料薄膜使用量达到252.8万吨,其中地膜使用量为143.7万吨^[12].它们经过光老化、风化、磨损以及生物作用等分解成微/纳米塑料颗粒^[34].研究表明,在阳光照射下,微/纳米塑料可发生化学键断裂,产生环境持久性自由基以及活性氧(ROS),并很容易被生物体吸收,引起生物体的氧化应激,从而造成机体损伤^[35].

此外,污水处理厂的污泥大部分用于农业施肥,我国污水处理厂近87%的污泥应用于土壤和自然环境^[36].污水系统中的微/纳米塑料可通过污泥堆肥进入土壤,进而在土壤生物中扩散^[37].土壤中的微/纳米塑料还可能传输到地下水中^[38].微/纳米塑料沿着土壤中不规则的裂缝下渗,在下渗的过程中较大的微塑料会受到阻力,而粒径较小的微/纳米塑料能迁移至岩溶含水层^[39].在美国伊利诺伊州采集17处地下水样品中,发现其中16处均含有微塑料颗粒,平均浓度为每升6.4个^[39].此外,土壤中的微/纳米塑料迁移可能还和土壤中的生物有关.实验表明,土壤中的蚯蚓可以通过一系列的运动,将微塑料颗粒输送到地下水中^[40].另外,土壤中的其他生物(如地鼠、鼯鼠等)也可能起到相同作用^[40].

2 饮用水和食品中微/纳米塑料污染现状 (The pollution status of micro/nano plastics in drinking water and food)

水体、大气和土壤环境中的微/纳米塑料,会通过各种方式进入到食品中.科学家利用傅里叶变换红外光谱(FHIR)检测自来水、瓶装水、饮用水、地下水均含有微塑料^[9].其中,瓶装水每升水中含有几十至几百个微塑料颗粒^[41].最新研究表明,茶叶袋中有大量微/纳米塑料颗粒,一袋塑料茶叶包在95℃水下浸泡可以释放约116亿个微塑料颗粒以及31亿个纳米塑料颗粒^[41].研究人员在全球94%的盐产品中发现微塑料,平均每千克盐中含有140.2个微塑料颗粒^[42],人们通过食用海盐摄入微/纳米塑料.据估计,人类盐消耗量平均为每人3.75 kg,每年从盐中摄取的微塑料颗粒有几百个^[42].此外,鱼类、牡蛎、虾、蟹等海产品也检测到微/纳米塑料颗粒^[22, 24, 43],甚至在啤酒和蜂蜜中也有发现微/纳米塑料的存在^[24].

综上所述,微/纳米塑料已经在自然环境和人类食品中大量存在,这需要引起人们的重视.

3 环境中微/纳米塑料的分析方法 (Methods for analysis of micro/nano plastics in the environment)

微/纳米塑料粒径小,难以检测,因此,对环境中的微/纳米塑料的高效分离和富集是进行分析的重要前提.分离环境中的微/纳米塑料一般采用过滤、筛分和密度分离法^[44].随着微塑料在多种环境介质中被分离检测出,准确性尺寸小于1 mm的微塑料的化学成分成了检测微塑料的一大难点.研究表明,基于Triton X-45的浊点萃取浓缩的方法,水环境中的纳米塑料颗粒能够有效预浓缩,从而测定环境中纳米塑料的浓度,这为后续的分析提供了准备^[45].微/纳米塑料粒径小,成分复杂,用传统的人工目视分析来定量环境中的微/纳米塑料不仅耗时、费力还不准确^[44].研究人员基于加压液体萃取环境中微塑料,对于工业地区的城市垃圾和土壤样品的分析结果表明,该方法是测定环境样品中微塑料浓度和鉴别的一种有效的替代方法.其局限性是只能检测部分常见塑料种类且无法检测塑料样品的粒径大小^[46].

随着科学技术的发展,出现高效定量分析方法,如傅里叶变换红外光谱(FHIR)、拉曼光谱(RM)、热分析法、扫描电子显微镜-能谱仪和质谱法等^[47].而在鉴定及定量水和沉积物中的微塑料时,约有50%的研究人员基于傅里叶变换红外光谱(FHIR),32.5%的研究者利用目视检验,10%的研究者应用拉曼光谱(RM),而利用其他方式的研究者仅占2.5%^[48].研究发现显微傅里叶红外光谱(Micro-FHIR)对20 μm以

上塑料颗粒鉴别最为准确,而显微拉曼光谱(Micro-Raman)对小于 20 μm 大于 0.5 μm 的塑料颗粒鉴别最为准确,对纳米级的塑料颗粒的鉴别存在一定的局限性^[47].纳米级塑料颗粒粒径更小,与环境中的其他有机物的化学成分类似,因此,对其鉴别更具挑战.虽然部分技术(如拉曼光谱和原子力显微技术耦合)可以用于纳米级样品成像,但在实际环境中纳米塑料表面吸附有机物质,可能会阻碍对其的识别^[49].因此,受到技术和方法的限制,从环境中分离和鉴别纳米级的塑料颗粒依然是一大难点.

4 微/纳米塑料及其负载污染物的毒性效应 (Toxic effects of micro/nano plastics and the carried contaminants)

由于微/纳米塑料粒径小,很容易被生物吞食,并在生物组织中积累.组织中积累微/纳米塑料的初级生产者被初级消费者捕食后,可通过食物链进入更高级消费者体内,从而可能对顶级消费者产生不利影响^[9].微/纳米塑料的毒性大小与其本身的性质相关,例如:微/纳米塑料的大小、种类、形状、表面电荷等^[6,20-21].此外,微/纳米塑料因其比表面积大,能够吸附环境中的污染物质(如重金属、多环芳烃、抗生素等)^[16-18],导致协同其他污染物一同进入生物体内,对生物造成联合毒性^[58].微/纳米塑料也是很多微生物的载体,吸附在微/纳米塑料表面的微生物在风和洋流等水文作用下进一步向全球和海洋垂直方向扩散,这可能导致不同区域的物种入侵以及抗性细菌和抗性基因的传播,这对自然环境生态造成了极大的影响^[59].

4.1 微塑料颗粒毒性效应

为研究微塑料的毒性作用,研究人员利用各类生物模型,评价微塑料对生物的各器官生理和生化影响.关于微塑料的毒性研究较多,如表 2 所示.

表 2 微塑料的毒性评价

Table 2 Toxicity evaluation of microplastics

实验对象 Subjects	粒径大小 Size/ μm	负面作用 Negative effects	参考资料 Reference
妊娠小鼠 (ICR mice)	5	导致代谢紊乱,肠道菌群失衡,肠道屏障功能障碍,妊娠和哺乳期暴露于 MPs 会增加糖脂代谢紊乱.对 F1 代、F2 代存在代际效应,增加代谢紊乱风险.	[69]
小鼠 (ICR mice)	5 20	MPs 在小鼠的肝脏、肾脏、肠道中积累,并可能引起能量代谢紊乱、神经毒性以及多个器官氧化应激.	[85]
斑马 (<i>Danio rerio</i>)	90% < 90; 50% < 50; 10% < 25	暴露在高密度的 MPs 中 20 d,在鳃和肠上皮观察到组织改变,中性粒细胞发生率高,免疫系统基因表达改变,脂质代谢相关基因下调.	[86]
小鼠 (C57BL/6NTac)	3	未发现明显的组织病变,口服 MPs 并不会对哺乳动物造成急性健康风险.	[87]
小鼠 (ICR mice)	0.5 50	肝脏和脂肪重量下降,肠道黏液分泌量下降.肠道微生物群丰度发生变化,其中壁厚菌门、 α -变形菌门丰度较少, TG、TC 下降,说明对小鼠肝脏以及肠道菌群有影响.	[68]
冷水桡足动物 (<i>Calanus finmarchicus</i>)	颗粒状:10—30 纤维状:10×30	利用纤维状和颗粒状的微塑料暴露后发现两种形状的微塑料都引起捕食的改变,体内脂肪囤积减少和生长发育的影响,如过早蜕皮,但纤维状的种种变化更为显著,说明微塑料的形状也会影响生物毒性.	[88]
蚯蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)	17.69% < 100, 74.38% 100—200, 7.43% 200—400	在低密度聚乙烯下暴露,当浓度为 1.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 28 d 后蚯蚓出现表面损伤,当浓度为 1.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、1.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,分别在 21 d 和 28 d 时 SOD、MAD、AChE 有显著提高.	[89]
大葱 (<i>Allium fistulosum</i>)	8—3000	植物生物量、组织元素组成、根系性状和土壤微生物活性均产生变化.	[64]
黑麦草 (<i>Lolium perenne</i>)	0.48—363	在 MPs 存在的情况下,黑麦草发芽率降低,其中土壤的 pH 值下降,水稳性土壤团聚体的粒径分布发生了改变,土壤稳定性可能发生变化.	[63]
贻贝幼虫 (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	3000	随着微塑料浓度的增加,贻贝幼虫对微塑料的吸收呈明显的线性增加,幼虫表现出微塑料在肠较长时间滞留的现象,并且对免疫和溶酶体系统存在潜在影响.	[62]

注:MPs,微塑料;TG,甘油三酯;TC,总胆固醇;SOD,超氧化物歧化酶;MAD,丙二醛;AChE,乙酰胆碱酯酶.

Note: MPs, micro plastics; TG, triglyceride; TC, total cholesterol; SOD, superoxide dismutase; MAD, malondialdehyde; AChE, acetyl cholinesterase.

Vosshage 等用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)和玻璃(对照)作为基质建立生物膜,并用生物膜喂食淡水腹足动物(*Radix balthica*),研究发现以 PMMA 和 PC 作为基质的生物膜中黑曲霉生长速率下降,从而导致淡水腹足动物生长速率下降,这表明微塑料可能直接影响初级生产者,从而间接影响初级消费者^[60].Tian 等比较了粒径为 60 nm 的阳性聚苯乙烯塑料对 5 种人源细胞的暴露,发现带正电的聚苯乙烯塑料颗粒对巨噬细胞(RAW264.7)和肺上皮细胞(BEAS-2B)具有很高的毒性,但人微血管内皮细胞(HMEC)、肝癌细胞(HEPA-1)以及嗜铬细胞瘤(PC-12)细胞对带正电荷的聚苯乙烯塑料有较强的抵抗能力^[61].带正电荷的聚苯乙烯纳米塑料对巨噬细胞(RAW264.7)造成溶酶体渗透,增加 Ca^{2+} 通量以及造成线粒体损伤^[61].研究者通过体外共培养人肠上皮细胞(Caco-2)、M 细胞以及杯状细胞模拟肠道,评价粒径为 1、4、10 μm 的塑料颗粒毒性,发现 1 μm 的塑料颗粒对细胞活性影响最大,而其他两种几乎没有影响,4 μm 的塑料颗粒被细胞吸入的数量最多,这可能是因为大于 1 μm 的塑料颗粒可以通过肠道细胞的吞噬作用、胞饮作用进入细胞内^[62].

微塑料对植物也存在不利影响.研究发现,微塑料暴露后,黑麦草(*Lolium perenne*)发芽率降低,这可能是因为微塑料导致土壤的 pH 值下降,水稳性土壤团聚体的粒径分布发生了改变,从而可能导致土壤稳定性发生变化^[63].而在对大葱的研究中发现,大葱(*Allium fistulosum*)的生物量、组织元素的组成以及根系性状都有所改变,并且含有微塑料的土壤微生物也发生变化,这可能是导致植物生长受限的原因^[64].最新研究通过废水水培和模拟废水灌溉小麦(*Triticum aestivum*)以及生菜(*Lactuca sativa*)的沙土培养试验中发现尺寸在亚微米级甚至微米级的塑料都可以穿透小麦和生菜根系进入植物体,并在蒸腾拉力的作用下通过导管系统,随水流和营养流入作物可食用部位^[65].

研究人员用虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)作为模型,利用组织学方法和 mRNA 表达分析,发现微塑料对鱼肠道通透性、主动转运和电生理现象无明显影响^[66].然而,研究发现,微塑料暴露后,在斑马鱼(*Danio rerio*)肠道中发现微塑料的积累,肠道组织仅表现为低炎症反应^[67].同时发现微塑料对斑马鱼的 M1 巨噬细胞的影响较大,M1 巨噬细胞中大部分与吞噬相关的基因和免疫系统的调节过程被抑制,参与 ROS 代谢过程的 Hbbal、Hbaal 基因下调,这表明微塑料可能导致斑马鱼免疫系统出现紊乱^[67].研究发现,当小鼠暴露于微塑料后,微塑料在肝脏、肾脏和肠道中积累,不仅会导致小鼠的脂质代谢和能量代谢等代谢紊乱以及神经毒性,还会引起肠道菌群丰度改变^[68].

微塑料对妊娠期和哺乳期的动物会有影响,研究发现妊娠小鼠喂食微塑料后雌鼠肠道菌群紊乱和肠道屏障功能障碍,通过对雌鼠肝脏和血清的代谢分析发现雌鼠肝脏糖脂代谢紊乱增加,另外在后代小鼠中出现代际效应,F1 代、F2 代小鼠均增加代谢疾病的潜在危险^[69].

4.2 纳米塑料颗粒毒性效应

纳米塑料自身对生物体的影响主要是引起组织氧化应激、炎症反应、神经毒性、和行为障碍等(表 3).由于纳米塑料尺寸更小,可通过循环系统,影响肝脏、肾脏和胰腺,甚至透过血脑屏障进入大脑^[16, 70].而且,纳米塑料可能改变脂类双层膜和细胞膜的生物学特性,有研究通过分子动力学模拟纳米聚苯乙烯塑料在疏水性的脂质双分子层的核内形成一个解缠的单聚合链网络,由此引起细胞膜双层结构动态改变,从而影响细胞膜的正常功能,如果缺乏分解聚合物链的机制可能导致细胞死亡^[71].有研究发现蛋白质与纳米塑料之间可能存在相互作用,利用纳米塑料和一系列氨基酸作用,发现非极性侧链的氨基酸容易吸附在纳米塑料的表面,然后又通过生物效应模拟揭示分子水平上纳米塑料可能直接与生物物质的关键分子结构结合从而干扰蛋白质折叠^[72].

研究人员将牡蛎(*Crassostrea gigas*)暴露于含有 50 nm 塑料颗粒中,发现纳米塑料降低了受精成功率,且影响胚胎和幼虫的发育,导致部分的幼虫发育完全停止^[73].研究人员将线虫(*Caenorhabditis elegans*)暴露于 5 种尺寸(100 nm、500 nm、1 μm 、2 μm 、5 μm)的塑料颗粒,发现微/纳米塑料加速了线虫的身体弯曲和头部跳动的频率,以及增加了爬行速度,这表明微/纳米塑料对线虫的运动行为有所改变^[74].还有研究发现,磷虾(*Euphausia superba*)在捕食时并不能区分藻类和聚乙烯(PE),PE 可在磷虾体内积累,但并未造成急性毒性影响,这可能是因为磷虾不断排泄降低 PE 的毒性^[5].

通过绒毛膜、皮肤、口腔等 3 种暴露途径,研究纳米聚苯乙烯颗粒(25、50、250、700 nm)对斑马鱼(*Danio rerio*)的毒性效应,发现斑马鱼体内的颗粒吸收仅限于口腔暴露,而皮肤暴露只能导致聚苯乙烯

颗粒吸附在其表皮和鳃^[71].经口摄入后,25 nm 和 50 nm 的颗粒在体内扩散,最终积聚在特定的器官和组织中,如眼睛和肠组织;大于 50 nm 的颗粒主要吸附在斑马鱼胚胎的肠道和外表皮上^[75].还有研究发现,纳米聚苯乙烯塑料对斑马鱼(*Danio rerio*)生长发育的影响较大,纳米聚苯乙烯塑料首先在卵黄中积累,然后向胃肠道、胆囊、肝脏、心脏和大脑迁移,接着通过机体逐渐净化,但并没有引起明显的死亡率、畸形或线粒体生物能变化,但是心率有所下降^[76].

表 3 纳米塑料的毒性评价

Table 3 Toxicity evaluation of nano-plastics

实验对象 Subjects	粒径大小 Size/ μm	负面作用 Negative effects	参考资料 Reference
斑马鱼 (<i>Danio rerio</i>)	平均 398 \pm 54 存在 10 \pm 2	磨砂膏中提取的 NPs 从体外进入斑马鱼胚胎积累并扩散,导致其 54% 的细胞死亡.	[23]
牡蛎 (<i>Crassostrea gigas</i>)	50	NPs 显著降低了受精的成功率和胚胎、幼虫的发育,可能导致发育完全停止.其中 NH ₂ -50 对胚子和胚胎的毒性最强,并表现出功能依赖性,这对牡蛎繁殖造成了严重的后果.	[73]
斑马鱼 (<i>Danio rerio</i>)	25	暴露在 (Cu) NPs 溶液中可引起与炎症相关的基因转录变化,也可增加尾部中心粒细胞的迁移.	[90]
斑马鱼幼体 (<i>Danio rerio</i>)	25	暴露在 NPs 中,导致 NPs 在斑马鱼胰腺中积累并导致糖皮质激素受体对葡萄糖稳态破坏,最终导致斑马鱼幼体异常的运动活动.	[91]
秀丽隐杆线虫 (<i>Caenorhabditis elegans</i>)	1000	1000 nm 下线虫存活率最低,体长减少最多,平均寿命最短,并且发现其下调了 unc-17 和 unc-47 的表达,并导致明显的胆碱能和 γ -氨基丁酸能神经元损伤.	[74]
斑马鱼胚胎 (<i>Danio rerio</i>)	50, 200, 500	较小的 NPs 能够渗透到脉络膜和发育中的胚胎,并在全身积累,主要集中在脂质丰富的区域.NPs 与 AU 离子联合作用增加活性氧的产生以及炎症反应,NPs 的毒性作用可能不大,很可能是环境中其他污染物的协同作用增加了其毒性.	[92]
卤虾幼虫 (<i>Artemia franciscana</i>)	40, 50	发现 NPs 在卤虫体内积累,并且可能损害其摄食能力、行为能力以及生理情况.	[93]
鱼类细胞系 (SAF-1, DLB-1)	100	暴露 24 h 细胞致死率比较低,但是可以改变 SOD、GSTs 的活力和活性影响,当与药物同时作用时,可能改变药物的毒性.	[94]
硅藻 (<i>Chaetoceros neogracile</i>)	50	在指数阶段阳性 PS 降低了硅藻叶绿素含量、酯酶活性、细胞生长以及光合效率,这影响硅藻的生命周期和整个食物网水平,而在平稳阶段由于透明外聚物颗粒较高,导致纳米塑料聚化,减小塑料的作用.两个阶段都有 ROS 的产生.	[95]
小鼠肝细胞 (C57BL6-J)	50	纳米塑料对小鼠肝细胞的暴露诱导了细胞的氧化应激,并增加 SOD 和 MAD 的含量,其中 NPs 诱导 SOD 荧光猝灭,可能是因为荧光团 SOD 与 NPs 之间产生共振能量转移.	[96]
轮虫 (<i>Brachionus koreanus</i>)	0.05, 0.5, 6	在 NPs 的暴露下轮虫体内积累更强,并抑制 P-糖蛋白和多药耐药蛋白产生的多种耐药性从而导致毒性增强,引起氧化应激损伤膜脂.	[97]

注: NPs, 纳米塑料; GSTs, 谷胱甘肽 S-反式酶; PS, 聚苯乙烯; ROS, 活性氧; SOD, 超氧化物歧化酶; MAD, 丙二醛.

Note: NPs, nano plastics; GSTs, glutathione S-transferase; PS, polystyrene; ROS, reactive oxygen species; SOD, superoxide dismutase; MAD, malondialdehyde.

纳米聚苯乙烯塑料可在食物链(藻类、浮游动物、鲫鱼)中传递,研究发现用纳米聚苯乙烯塑料暴露后的鲫鱼大脑更蓬松,更白并肿胀,且捕食行为受到影响,肝脏和肌肉代谢出现明显变化^[77].同样的,另一项研究发现,纳米塑料通过水生食物链(藻类、浮游动物、鱼类)能够到达顶级消费者(鱼类)体内,还可以通过与 apoA-I 蛋白结合影响鱼类的脂质代谢和行为^[78].通过食物链的传递纳米塑料甚至可以透过生物体的血脑屏障进入大脑,最终导致行为紊乱^[79].

纳米塑料对植物的毒性影响的研究较少,最新研究表明,带不同电荷的纳米塑料都可以在拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)中积累,其中带正电荷的纳米塑料在根尖的积累量相对较低,但是这些纳米塑料诱导活性氧(ROS)的积累量较高,对植物生长和幼苗发育的抑制作用更强,本研究微/纳米塑料能够在

植物中积累提供了直接证据^[80]。

综上所述,微/纳米塑料可以在生物体内蓄积,并可能通过循环系统影响生物体的多个器官,诱发机体氧化应激、炎症反应、代谢紊乱,甚至影响行为。目前为止,微/纳米塑料对生物体的研究机制尚未完全了解,微/纳米塑料的种类、形状、大小、电荷等对生物的毒性影响的研究还远远不够,还需要科研人员继续探索。而微/纳米塑料的自身特性,即在标准毒性实验中不表现为可溶性化学物质,它们在测试介质中经历很多过程和转变,包括团聚、沉降和分解,这使得它们不同于溶解性化学物质,这也成为探究微/纳米塑料毒性机制的挑战之一^[7]。

4.3 微/纳米塑料负载污染物诱发的毒性效应

由于微/纳米塑料比表面积大,很多其他污染物(如重金属和有机污染物等)会吸附在其表面^[16]。除了微/纳米塑料本身对生物体带来的不利影响,吸附在微/纳米塑料表面的其他污染物可能随着微/纳米塑料一同进入生物体内,造成联合毒性(表4)^[17]。有研究分别将防污漆中滤出的两种重金属铜(Cu)和锌(Zn)与聚苯乙烯(PS)初凝珠和老化聚氯乙烯(PVC)混合,发现两种重金属均能吸附在两种微塑料上,且老化聚氯乙烯(PVC)的吸附作用明显大于初凝珠^[18]。吸附在微塑料上的污染物可以每天以10%—100%的速率被解吸到周围的环境中^[81]。

带正电荷的纳米聚苯乙烯塑料(nPS-NH₂)对草甘膦表现出很强的吸附能力,草甘膦的存在增强了纳米塑料分散体系的稳定性,使更多纳米塑料吸附在铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)表面,对铜绿微囊藻的生长具有一定的抑制作用,最终可能增强食物链中纳米塑料富集^[82]。聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)微塑料能够吸附芘,当它们联合作用于贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)时,吸附在微塑料上的芘转移到贻贝体内,并在血淋巴、鳃以及消化组织中积累,诱发生物体的免疫反应,造成溶酶体间室、过氧化物酶体、抗氧化系统改变,引起神经毒性效应^[83]。然而,研究人员发现,微塑料不太可能作为PCBs的载体,并且高浓度的微塑料可能稀释沉积物中获得的PCBs的浓度,微塑料和PCBs的联合作用对沙蚕(*Arenicola marina*(L.))的影响较小^[84]。同样的,当铜离子和带负电聚苯乙烯纳米塑料(PS-COOH NPs)共同作用时,发现吸附铜离子效率较低,且对淡水藻(*Raphidocelis subcapitata*)的毒性作用不是很明显^[7]。

表4 负载污染物的联合毒性评价

Table 4 Combined toxicity assessment of loaded pollutants

实验对象 Subjects	其他污染物 Other pollutants	毒性评价 Toxicity evaluation	参考文献 Reference
水藻 <i>Raphidocelis subcapitata</i>	铜 Cu	铜离子不太会吸附到带—COOH的纳米塑料上,故对藻类的毒性作用不是很明显。而PSNPs在实验中干扰藻类复制过程。	[7]
斑马鱼胚胎和幼体 <i>Danio rerio</i>	多环芳烃 PAHs	团聚作用降低PAHs吸收,PSNPs单独或与PAHs联合作用降低线粒体偶联效率,增加NADH产生,对能量代谢可能产生负面影响。	[98]
斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	双酚A BPA	纳米塑料和双酚A(BPA)共同暴露可以使头部、内脏吸收显著增加2.2倍和2.6倍,并且导致髓鞘和微管蛋白/基因表达,多巴胺含量和中脑星形胶质细胞源性神经营养因子mRNA表达的生物标记物上调,导致成年斑马鱼神经毒性。	[99]
秀丽隐杆线虫 <i>Caenorhabditis elegans</i>	二氧化钛 TiO ₂	长期接触纳米塑料粒子后可能进一步提高TiO ₂ 的毒性,这可能与氧化应激的激活相关。	[100]
贻贝 <i>Mytilus galloprovincialis</i>	芘 Pyrene	吸附在微塑料上的芘转移到贻贝体内并在各组织中积累,造成生物体的免疫反应、溶酶体间室、过氧化物酶体、抗氧化系统、神经毒性效应等的改变。	[83]
铜绿微囊藻 <i>Microcystis aeruginosa</i>	草甘膦 Glyphosate	纳米塑料和草甘膦联合作用对藻类的生长具有抑制作用,草甘膦的存在增强了分散体系的稳定性,使更多纳米塑料吸附在铜绿微囊藻表面,可能导致食物链中纳米塑料的富集。	[82]

注:PSNPs,聚苯乙烯纳米,NADH,烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的还原态。

Note: PSNPs, Polystyrene nano plastics; NADH, Nicotinamide adenine dinucleotide reduced.

5 微/纳米塑料对人体的健康危害 (The health risks of micro/nano plastics)

因为人类与宠物共享环境,所以宠物是人类接触环境的一个映射。在美国的一项研究中发现,狗粮和猫粮中有微塑料的存在,并在狗和猫的粪便中检测到高于食物摄入1—2个数量级的微塑料,这说明宠物体内的微塑料不仅来源于食物,还可能来源于其他途径^[101]。

微/纳米塑料可以通过食物链和食物网的传递到达顶级消费者,最终到达人类体内^[9, 22].鱼和一些海产品是人类通过饮食接触的最重要的途径之一^[102].其中软体动物是整个食用的,这也是人类通过食入海产品接触微/纳米塑料的最重要的来源,据估计每人每年摄入的微塑料颗粒为 39000—52000 粒,其中约 1000 粒来自海盐,11000 粒来自贝类^[102].除此以外,食用蜂蜜、啤酒等食物也会是人类饮食接触的其他途径^[22, 24, 43].维也纳医科大学科学家和奥地利科学家首次在人类粪便中发现微塑料,通过对来自 8 个不同国家的参与者粪便进行检测,发现粪便样品中有 9 种塑料,并且每 10 g 中含有 20 个微塑料^[103].这表明微塑料已经存在于人类体内,并可能对人类健康造成一定影响.

微/纳米塑料还可能通过吸入进入人体,引发一些慢性疾病,如哮喘、气胸、肺泡炎、慢性支气管炎和肺炎等^[104].吸入的微/纳米塑料不容易被人类肺清除干净,由于清除机制受损,使得微/纳米塑料留在肺部进入人体呼吸系统,这可能造成肺部的炎症反应和 DNA 损伤,也是诱导癌症的因素之一^[29].吸入的一部分微/纳米塑料可能受到上呼吸道黏液纤毛清除至胃肠道,可影响胃肠道健康^[105].比较不同的年龄、性别、物种和不同的时间暴露后,肠道对微塑料的吸收,发现年龄更能决定微塑料的吸收程度,青年人比老年人和儿童更容易吸收微塑料^[106].

通过使用含有微/纳米塑料的洗护用品和清洁产品^[24],可能可以通过皮肤屏障进入人体.但目前对通过皮肤暴露引起的毒性实验大多数在鱼类模型上^[71],还没有足够的证据表明微/纳米塑料能够通过人体皮肤对人类健康造成损害.

综上所述,微/纳米塑料进入人体的方式主要有经口进入,吸入以及皮肤接触,然后到达人体多个器官^[9].通过体内外模型实验证明微/纳米塑料可能对人类健康造成威胁,这需要引起人们的重视,并加大研究力度.

6 总结与展望 (Conclusions and prospects)

微/纳米塑料已经在全球范围内的各种环境介质中广泛存在,而各研究也表明微/纳米塑料确实存在对生物体的毒性作用并可以通过食物链或食物网以及吸入和皮肤接触等途径威胁人类健康.就目前而言,对微/纳米塑料的研究未来有几个方向:(1)受诸多因素的局限,环境中微/纳米塑料的检测始终是一大难点.环境中检测微/纳米塑料的方法还需要继续研究,为了更方便地确定环境中微/纳米塑料的粒径大小、浓度大小以及塑料种类;(2)微/纳米塑料对动植物的研究对象较为单一,且暴露时间较短,暴露浓度较高,很难提供证据说明微/纳米塑料长期暴露对人类健康的危害;(3)研究微/纳米塑料对人类健康的影响更多的是基于人源细胞和动物模型,对微/纳米塑料的毒性效应还没有统一的判断标准,并且研究方法较为单一,应该应用更多新型研究手段研究微/纳米塑料对生物体带来的影响;(4)近年来研究人员对肠道微生物研究的兴起,微/纳米塑料通过不同途径的暴露是否会引发生物肠道菌群的改变需要通过高通量测序分析进一步研究确定;(5)微/纳米塑料中可能含有的添加剂释放所带来的毒性影响机制也需要继续探索;(6)对于塑料污染的管控,需要通过政策的出台、地方的落实、科学技术的创新以及人民群众的参与等联合实施减少微/纳米塑料污染以及对环境造成的不利影响.

参考文献 (References)

- [1] LEBRETON L, EGGER M, SLAT B. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 12922.
- [2] LEBRETON L, ANDRADY A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal [J]. *Palgrave Communications*, 2019, 5(1): 1-11.
- [3] LAW K L, THOMPSON R C. Microplastics in the seas [J]. *Science*, 2014, 345(6193): 144-145.
- [4] CHAE Y, KIM D, KIM S W, et al. Trophic transfer and individual impact of nano-sized polystyrene in a four-species freshwater food chain [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 284.
- [5] DAWSON A L, KAWAGUCHI S, KING C K, et al. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1001.
- [6] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2588-2597.
- [7] BELLINGERI A, BERGAMI E, GRASSI G, et al. Combined effects of nanoplastics and copper on the freshwater alga *Raphidocelis*

- subcapitata* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 210: 179-187.
- [8] WAGNER S, REEMTSMA T. Things we know and don't know about nanoplastic in the environment [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(4): 300-301.
- [9] LEHNER R, WEDER C, PETRI-FINK A, et al. Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(4): 1748-1765.
- [10] DRIS R, GASPERI J, SAAD M, et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1/2): 290-293.
- [11] DI M, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1620-1607.
- [12] 徐湘博, 孙明星, 张林秀, 等. 土壤微塑料污染研究进展与展望 [J]. *农业资源与环境学报*, 2021, 38(1): 1-9.
XU X B, SUN M X, ZHANG L X, et al. Research progress and prospect of soil microplastic pollution [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(1): 1-9 (in Chinese).
- [13] ENYOH C E, VERLA A W, VERLA E N, et al. Airborne microplastics: A review study on method for analysis, occurrence, movement and risks [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(11): 668.
- [14] BESSA F, RATCLIFFE N, OTERO V, et al. Microplastics in gentoo penguins from the Antarctic region [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 14191.
- [15] ISOBE A, IWASAKI S, UCHIDA K, et al. Abundance of non-conservative microplastics in the upper ocean from 1957 to 2066 [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 417.
- [16] SHEN M, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Micro(nano)plastics: Unignorable vectors for organisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 139: 328-331.
- [17] ZHANG H, WANG J, ZHOU B, et al. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Pt B): 1550-1557.
- [18] BRENNECKE D, DUARTE B, PAIVA F, et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2016, 178: 189-195.
- [19] FRIAS J P G, SOBRAL P, FERREIRA A M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(11): 1988-1992
- [20] 邹亚丹, 徐擎擎, 张贺, 等. 微塑料与农药污染的联合毒性作用研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(4): 25-33.
ZOU Y D, XU Q Q, ZHANG G, et al. Review on the joint toxicity of microplastics and pesticide pollution [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(4): 25-33 (in Chinese).
- [21] BRIGNAC K C, JUNG M R, KING C, et al. Marine debris polymers on main Hawaiian island beaches, sea surface, and seafloor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12218-12226.
- [22] CHANG X, XUE Y, LI J, et al. Potential health impact of environmental micro- and nanoplastics pollution [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2020, 40(1): 4-15.
- [23] ENFRIN M, LEE J, GIBERT Y, et al. Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121393.
- [24] BRADNEY L, WIJESSEKARA H, PALANSOORIYA K N, et al. Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk [J]. *Environmental International*, 2019, 131: 104937.
- [25] POULAIN M, MERCIER M J, BRACH L, et al. Small microplastics as a main contributor to plastic mass balance in the North Atlantic Subtropical Gyre [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1157-1164.
- [26] 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 等. 大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 [J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4105-4112.
JIA Q L, CHEN H, ZHAO X, et al. Removal of microplastics by different treatment processes in shanghai large municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 4105-4112 (in Chinese).
- [27] JOHN W, S H P, JAMES B, et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231(Pt1): 954-970.
- [28] DRIS R, GASPERI J, MIRANDE C, et al. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 453-458.
- [29] LI Y, SHAO L, WANG W, et al. Airborne fiber particles: Types, size and concentration observed in Beijing [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135967.
- [30] ALLEN S, ALLEN D, PHOENIX V R, et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(5): 339-344.
- [31] CHERYL K. 北极积雪中发现微塑料: 纳米塑料可能进入人类细胞 [EB/OL]. [2019-8-17]. <http://www.xzwyu.com/article-25514-1.html>
CHERYL K. Microplastics found in Arctic snow; Nanoplastics may enter human cells [EB/OL]. [2019-8-17]. <http://www.xzwyu.com/article-25514-1.html> (in Chinese).

- [32] SCHEURER M, BIGALKE M. Microplastics in Swiss floodplain soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3591-3598.
- [33] 骆永明, 周倩, 章海波, 等. 重视土壤中微塑料污染研究防范生态与食物链风险 [J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(10): 1021-1030.
JUO Y M, ZHOU Q, ZHANG H B, et al. Research on soil microplastics pollution should be emphasized to prevent ecological and food chain risks [J]. *Environmental Pollution and Control Strategy of Microplastics*, 2018, 33(10): 1021-1030 (in Chinese).
- [34] YANFEI Z, XIAONING L, JUN W. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133789.
- [35] ZHU K, JIA H, ZHAO S, et al. Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8177-8186.
- [36] KELLER A S, JIMENEZ-MARTINEZ J, MITRANO D M. Transport of nano- and microplastic through unsaturated porous media from sewage sludge application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 911-920.
- [37] ZHANG L, XIE Y, LIU J, et al. An overlooked entry pathway of microplastics into agricultural soils from application of sludge-based fertilizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4248-4255.
- [38] PIEHL S, LEIBNER A, LODER M G J, et al. Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 17950.
- [39] PANNO S V, KELLY W R, SCOTT J, et al. Microplastic contamination in karst groundwater systems [J]. *Ground Water*, 2019, 57(2): 189-196.
- [40] C R M, LISA Z, STEFAN H. Microplastic transport in soil by earthworms [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1362.
- [41] HERNANDEZ L M, XU E G, LARSSON H C E, et al. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12300-12310.
- [42] LEE H, KUNZ A, SHIM W J, et al. Microplastic contamination of table salts from Taiwan, including a global review [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 10145.
- [43] RAINIERI S, BARRANCO A. Microplastics, a food safety issue? [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 84: 55-57.
- [44] PRATA J C, DA COSTA J P, DUARTE A C, et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review [J]. *Trac-trends in Analytical Chemistry*, 2019, 110: 150-159.
- [45] ZHOU X X, HAO L T, WANG H Y Z, et al. Cloud-point extraction combined with thermal degradation for nanoplastic analysis using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(3): 1785-1790.
- [46] FULLER S, GAUTAM A. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5774-5780.
- [47] 王俊豪, 梁荣宁, 秦伟. 海洋微塑料检测技术研究进展 [J]. *海洋通报*, 2019, 38(6): 601-612.
WANG J H, LIANG R N, QIN W, et al. Review of analytical methods for detecting microplastics in the ocean [J]. *Marine Science Bulletin*, 2019, 38(6): 601-612 (in Chinese).
- [48] 张玉佩, 吴东旭, 余建平, 等. TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料 [J]. *环境化学*, 2018, 37(10): 2332-2334.
ZHANG Y P, WU D X, YU J P, et al. Quantification of microplastic polyamide (PA) in seawater by TGA-FTIR [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(10): 2332-2334 (in Chinese).
- [49] 赵传靓, 闫仪, 苏俊堂, 等. 水体环境中纳米塑料的危害与检测研究进展 [J]. *环境工程*, 2019, 37(12): 64-70.
ZHAO C L, YAN Y, SU J T, et al. Research progress on the harm and detection technologies of nanoplastics in aquatic environment [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(12): 64-70 (in Chinese).
- [50] FREE C M, JENSEN O P, MASON S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85(1): 156-163.
- [51] DESFORGES J P, GALBRAITH M, DANGERFIELD N, et al. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 79(1/2): 94-99.
- [52] YAN M, NIE H, XU K, et al. Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 879-886.
- [53] LIU K, WANG X, FANG T, et al. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 462-471.
- [54] LIU K, WU T N, WANG X H, et al. Consistent transport of terrestrial microplastics to the ocean through atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10612-10619.
- [55] CAI L, WANG J, PENG J, et al. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: Preliminary research and first evidence [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(32): 24928-24935.
- [56] ZHANG G S, LIU Y F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 642: 12-20.
- [57] HUERTA LWANGA E, MENDOZA VEGA J, KU QUEJ V, et al. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 14071.

- [58] KOELMANS A A, BESSELING E, WEGNER A, et al. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7812-7820.
- [59] CARUSO G. Microplastics as vectors of contaminants [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 921-924.
- [60] VOSSHAGE A T L, NEU T R, GABEL F. Plastic alters biofilm quality as food resource of the freshwater gastropod *Radix balthica* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11387-11393.
- [61] TIAN X, MICHAEL K, LIONG M. Cationic polystyrene nanosphere toxicity depends on cell-specific endocytic and mitochondrial injury pathways [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(1): 85-96.
- [62] BOOTS B, RUSSELL C W, GREEN D S. Effects of microplastics in soil ecosystems: above and below ground [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11496-11506.
- [63] DE SOUZA MACHADO A A, LAU C W, KLOAS W, et al. Microplastics can change soil properties and affect plant performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 6044-6052.
- [64] ASMONAITE G, SUNDH H, ASKER N, et al. Rainbow trout maintain intestinal transport and barrier functions following exposure to polystyrene microplastics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14392-14401.
- [65] LI L, LUO Y, LI R, et al. Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants via a crack-entry mode [J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3: 929-937.
- [66] GU W, LIU S, CHEN L, et al. Single-cell RNA sequencing reveals size-dependent effects of polystyrene microplastics on immune and secretory cell populations from zebrafish intestines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3417-3427.
- [67] LU L, WAN Z, LUO T, et al. Polystyrene microplastics induce gut microbiota dysbiosis and hepatic lipid metabolism disorder in mice [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 449-458.
- [68] LUO T, WANG C, PAN Z, et al. Maternal polystyrene microplastic exposure during gestation and lactation altered metabolic homeostasis in the dams and their F1 and F2 offspring [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10978-10992.
- [69] CORLETT D, PHOTO A S. Nanoplastic should be better understood [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(4): 299.
- [70] HOLLOCZKI O, GEHRKE S. Can nanoplastics alter cell membranes? [J]. *Chemphyschem*, 2020, 21(1): 9-12.
- [71] HOLLOCZKI O, GEHRKE S. Nanoplastics can change the secondary structure of proteins [J]. *Scientific Reports* 2019, 9(1): 16013.
- [72] CAPOLUPO M, FRANZELLITTI S, VALBONESI P, et al. Uptake and transcriptional effects of polystyrene microplastics in larval stages of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 1038-1047.
- [73] TALLEC K, HUVET A, DI POI C, et al. Nanoplastics impaired oyster free living stages, gametes and embryos [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242(Pt B): 1226-1235.
- [74] LEI L, LIU M, SONG Y, et al. Polystyrene (nano) microplastics cause size-dependent neurotoxicity, oxidative damage and other adverse effects in *Caenorhabditis elegans* [J]. *Environmental Science-Nano*, 2018, 5(8): 2009-2020.
- [75] VAN POMEREN M, BRUN N R, PEIJNENBURG W, et al. Exploring uptake and biodistribution of polystyrene (nano) particles in zebrafish embryos at different developmental stages [J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 190: 40-45.
- [76] PITT J A, KOZAL J S, JAYASUNDARA N, et al. Uptake, tissue distribution, and toxicity of polystyrene nanoparticles in developing zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 194: 185-194.
- [77] MATSSON K, EKVAL M T, HANSSON L A, et al. Altered behavior, physiology, and metabolism in fish exposed to polystyrene nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 553-561.
- [78] CEDERVALL T, HANSSON L A, LARD M, et al. Food chain transport of nanoparticles affects behaviour and fat metabolism in fish [J]. *PLoS One*, 2012, 7(2): e32254.
- [79] MATSSON K, JOHNSON E V, MALMENDAL A, et al. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 11452.
- [80] SUN X D, YUAN X Z, JIA Y B, et al. Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana* [J]. *Nature nanotechnology*, 2020, 15(6): 1-8.
- [81] LIU X, SHI H, XIE B, et al. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10188-10196.
- [82] ZHANG Q, QU Q, LU T, et al. The combined toxicity effect of nanoplastics and glyphosate on *Microcystis aeruginosa* growth [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Pt B): 1106-1112.
- [83] AVIO C G, GORBI S, MILAN M, et al. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 211-222.
- [84] BESSELING E, WEGNER A, FOEKEMA E M, et al. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 593-600.
- [85] DENG Y, ZHANG Y, LEMOS B, et al. Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46687.
- [86] LIMONTA G, MANCIA A, BENKHALQUI A, et al. Microplastics induce transcriptional changes, immune response and behavioral alterations in adult zebrafish [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 15775

- [87] STOCK V, BOHMERT L, LISICKI E, et al. Uptake and effects of orally ingested polystyrene microplastic particles in vitro and in vivo [J]. Archives of Toxicology, 2019, 93(7): 1817-1833.
- [88] COLE M, COPPOCK R. Effects of nylon microplastic on feeding, lipid accumulation, and moulting in a coldwater copepod [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 7075-7082.
- [89] CHEN Y, LIU X, LENG Y, et al. Defense responses in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to low-density polyethylene microplastics in soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 187: 109788.
- [90] BRUN N R, KOCH B E V, VARELA M, et al. Nanoparticles induce dermal and intestinal innate immune system responses in zebrafish embryos [J]. Environmental Science-Nano, 2018, 5(4): 904-916.
- [91] BRUN N R, VAN HAGE P, HUNTING E R, et al. Polystyrene nanoplastics disrupt glucose metabolism and cortisol levels with a possible link to behavioural changes in larval zebrafish [J]. Communications Biology, 2019, 2(1): 85-90.
- [92] LEE W S, CHO H J, KIM E, et al. Bioaccumulation of polystyrene nanoplastics and their effect on the toxicity of Au ions in zebrafish embryos [J]. Nanoscale, 2019, 11(7): 3173-3185.
- [93] BERGAMI E, BOCCI E, VANNUCCINI M L, et al. Nano-sized polystyrene affects feeding, behavior and physiology of brine shrimp *Artemia franciscana* larvae [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 123: 18-25.
- [94] ALMEIDA M, MARTINS M A, SOARES A M V, et al. Polystyrene nanoplastics alter the cytotoxicity of human pharmaceuticals on marine fish cell lines [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019, 69: 57-65.
- [95] GONZALEZ-FERNANDEZ C, TOULLEC J, LAMBERT C, et al. Do transparent exopolymeric particles (TEP) affect the toxicity of nanoplastics on *Chaetoceros neogracile*? [J]. Environmental Pollution, 2019, 250: 873-882.
- [96] ZHENG T, YUAN D, LIU C. Molecular toxicity of nanoplastics involving in oxidative stress and desoxyribonucleic acid damage [J]. Journal of Molecular Recognition, 2019, 32(11): e2804.
- [97] JEONG C B, KANG H M, LEE Y H, et al. Nanoplastic ingestion enhances toxicity of persistent organic pollutants (POPs) in the monogonont rotifer *Brachionus koreanus* via mixt xenobiotic resistance (MXR) disruption [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(19): 11411-11418.
- [98] TREVISAN R, VOY C, CHEN S, et al. Nanoplastics decrease the toxicity of a complex PAH mixture but impair mitochondrial energy production in developing zebrafish [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(14): 8405-8415.
- [99] CHEN Q, YIN D, JIA Y, et al. Enhanced uptake of BPA in the presence of nanoplastics can lead to neurotoxic effects in adult zebrafish [J]. The Science of the Total Environment, 2017, 609: 1312-1321.
- [100] DONG S, QU M, RUI Q, et al. Combinational effect of titanium dioxide nanoparticles and nanopolystyrene particles at environmentally relevant concentrations on nematode *Caenorhabditis elegans* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 444-450.
- [101] ZHANG J, WANG L, KANNAN K. Polyethylene terephthalate and polycarbonate microplastics in pet food and feces from the United States [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(20): 12035-12042.
- [102] MERCOGLIANO R, AVIO C G, REGOLI F, et al. Occurrence of microplastics in commercial seafood under the perspective of the human food chain. A Review.[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2020, 68(19): 5296-5301.
- [103] PICHETA R. Microplastics found in human stools, research finds[N]. CNN, 2018, 1023.
- [104] LIU K, WANG X, WEI N, et al. Accurate quantification and transport estimation of suspended atmospheric microplastics in megacities: Implications for human health [J]. Environmental International, 2019, 132: 105127.
- [105] GASPERI J, WRIGHT S L, DRIS R, et al. Microplastics in air: Are we breathing it in? [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, 1: 1-5.
- [106] DOYLE-MCCULLOUGH M, SMYTH S H, MOYES S M, et al. Factors influencing intestinal microparticle uptake in vivo [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 335(1/2): 79-89.